#### POLYMERIZED TONER AND ITS MANUFACTURE

Publication number: JP10177278

Publication date:

1998-06-30

Inventor:

HASEGAWA JUN; OGAWA NORIHIRO; SAKAI JUN;

TAKASAKI TAKAHIRO; YANAGIDA NOBORU

Applicant:

NIPPON ZEON CO

Classification:

- international:

G03G9/08; C08F2/44; G03G9/087; G03G9/08; C08F2/44; G03G9/087; (IPC1-7): C08F2/44;

G03G9/087; G03G9/08

- European:

Application number: JP19970294857 19971013

Priority number(s): JP19970294857 19971013; JP19960291146 19961014

Report a data error here

#### Abstract of JP10177278

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polymerized toner having a low fixable temperature and uniform meltability and superior in storage stability and OHP transmittance and the like and its manufacturing method. SOLUTION: The toner particles are manufactured by forming colored polymerized core particles each having a volume average particle diameter (dv) of 0.5-20&mu m, and a volume average particle diameter (dv) of one of colored polymer layers each having an average film thickness of 0.001-0.1&mu m to form a core-shell type structure. The core particles made of colored polymer particles are prepared by suspension polymerization in the presence of a macromomer, and a polymerizable monomwe for the shell is suspension polymerized to form the shells of the polymer layers for coating the core particles.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Family list

9 family members for: JP10177278 Derived from 7 applications

Back to JP10177278

Polimerized toner and production process thereof

Inventor: HASEGAWA JUN (JP); OGAWA TOKUDAI Applicant: NIPPON ZEON CO (JP)

(JP); (+3)

EC: G03G9/093; G03G9/093B2B; (+2)

IPC: G03G9/093; G03G9/093

Publication info: DE69737009D D1 - 2007-01-11

Polimerized toner and production process thereof

Inventor: HASEGAWA JUN (JP); OGAWA TOKUDAI Applicant: NIPPON ZEON CO (JP)

(JP); (+3)

EC: G03G9/093; G03G9/093B2B; (+2)

IPC: 60369/093; G03G9/093

Publication info: DE69737009T T2 - 2007-06-28

Polimerized toner and production process thereof

Inventor: HASEGAWA JUN (JP); OGAWA TOKUDAI Applicant: NIPPON ZEON CO (JP)

(JP); (+3)

EC: G03G9/093; G03G9/093B2B; (+2)

IPC: G03G9/093; G03G9/093; (IPC1-7):

G03G9/093

Publication info: EP0836122 A1 - 1998-04-15

EP0836122 B1 - 2006-11-29

POLYMERIZED TONER AND ITS MANUFACTURE

Inventor: HASEGAWA JUN; OGAWA NORIHIRO; Applicant: NIPPON ZEON CO

(+3)EC:

IPC: G03G9/08; C08F2/44; G03G9/087 (+6)

Publication info: JP3429986B2 B2 - 2003-07-28 **JP10177278 A** - 1998-06-30

POLYMERIZATION TONER AND METHOD FOR MANUFACTURING THE

SAME

Inventor: HASEGAWA JUN: OGAWA NORIHIRO: (+3)EC:

IPC: G03G9/08; G03G9/087; G03G9/08 (+3)

Applicant: NIPPON ZEON CO

Publication info: JP2003098723 A - 2003-04-04

Polymerized toner and production process thereof

Inventor: HASEGAWA JUN (JP); OGAWA TOKUDAI Applicant: NIPPON ZEON CO (JP)

(JP); (+3)

EC: G03G9/093; G03G9/093B2B; (+2)

IPC: G03G9/093; G03G9/093; (IPC1-7):

G03G9/093

Publication info: US5958640 A - 1999-09-28

Process for producing polymerized toner

Inventor: HASEGAWA JUN (JP); OGAWA TOKUDAI Applicant: NIPPON ZEON CO (JP)

(JP); (+3)

EC: G03G9/093; G03G9/093B2B; (+2)

IPC: G03G9/093; G03G9/093; (IPC1-7):

G03G9/087

Publication info: US6033822 A - 2000-03-07

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

# 引用文献:5

#### (19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平10-177278

(43)公開日 平成10年(1998) 6月30日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	FΙ				
G 0 3 G 9/087		G 0 3 G 9	/08 ·	384		
9/08				. 311		
	3 1 1	C 0 8 F 2	2/44	:	Z	
// C 0 8 F 2/44		G 0 3 G 9	/08			
		審査請求	未請求	請求項の数4	FD	(全 16 頁)
(21)出願番号	特願平9-294857	(71)出願人	00022911	7		
			日本ゼオ	ン株式会社		
(22)出願日	平成9年(1997)10月13日		東京都千	代田区丸の内は	2丁目6	5番1号
		(72)発明者	長谷川	龍		
(31)優先権主張番号	特願平8-291146		東京都千	代田区丸の内	二丁目(	6番1号 日
(32)優先日	平 8 (1996)10月14日		本ゼオン	株式会社内		
(33)優先権主張国	日本(JP)	(72)発明者	小川 徳	大		
1			神奈川県	川崎市川崎区で	友光一-	厂目2番1号
			日本ゼ	オン株式会社制	総合開発	単センター内
		(72)発明者	坂井 純			
			神奈川県	川崎市川崎区で	友光一~	丁目2番1号
			日本ゼ	オン株式会社	総合開発	発センター内
		(74)代理人	弁理士	西川 繁明		
					ł	<b>設終頁に続く</b>
					•	

#### (54) 【発明の名称】 重合トナー及びその製造方法

#### (57)【要約】

(修正有)

【課題】 低い定着温度と均一溶融性を有し、保存性、OHP透過性などに優れた重合トナー、その製造方法、該重合トナーを用いた画像形成方法、及び該トナーを収容した画像形成装置を提供すること。

【解決手段】 体積平均粒径(d v)が0.5~20μmで、体積平均粒径(d v)と個数平均粒径(d p)との比(d v/d p)が1.7以下の着色重合体粒子からなるコア粒子が、平均膜厚0.001~0.1μmの重合体層からなるシェルで被覆されているコア・シェル型構造の重合トナー。マクロモノマーの存在下に、懸濁重合して着色重合体粒子からなるコア粒子を調製し、次いでシェル用重合性単量体を懸濁重合して、コア粒子を被覆する重合体層からなるシェルを形成するコア・シェル型構造の重合トナーの製造方法。前記重合トナーを使用する画像形成方法。前記重合トナーを使用が成装置。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 体積平均粒径(dv)が0.5~20μ mで、体積平均粒径(d v )と個数平均粒径(d p )と の比(d v/d p)が1.7以下の着色重合体粒子から なるコア粒子が、平均膜厚O. 001~0. 1 μ m の重 合体層からなるシェルで被覆されているコア・シェル型 構造の重合トナー。

【請求項2】 (1)分散剤を含有する水系分散媒体中 で、少なくとも着色剤とガラス転移温度が70℃以下の 重合体を形成し得るコア用重合性単量体とを含む重合性 10 単量体組成物を、マクロモノマーの存在下に、懸濁重合 して着色重合体粒子からなるコア粒子を調製し、次い で、(2)該コア粒子の存在下に、該コア粒子を構成す る重合体成分のガラス転移温度よりも高いガラス転移温 度を有する重合体を形成し得るシェル用重合性単量体を 懸濁重合して、コア粒子を被覆する重合体層からなるシ ェルを形成するコア・シェル型構造の重合トナーの製造 方法。

【請求項3】 静電潜像が形成された感光体表面にトナ ーを付着させて可視像にし、次いで、該可視像を転写材 20 に転写する工程を含む画像形成方法において、トナーと して、体積平均粒径 (d v) が 0.5~20μmで、体 積平均粒径(dv)と個数平均粒径(dp)との比(d v/dp)が1.7以下の着色重合体粒子からなるコア 粒子が、平均膜厚0.001~0.1μmの重合体層か らなるシェルで被覆されているコア・シェル型構造の重 合トナーを使用することを特徴とする画像形成方法。

【請求項4】 感光体、感光体の表面を帯電する手段、 感光体の表面に静電潜像を形成する手段、トナーを収容 する手段、該トナーを供給し感光体表面の静電潜像を現 30 像してトナー像を形成する手段、及び該トナー像を感光 体表面から転写材に転写する手段を含む画像形成装置に おいて、トナーを収容する手段が、体積平均粒径(d v) が0.5~20μmで、体積平均粒径(d v) と個 数平均粒径(dp)との比(dv/dp)が1.7以下 の着色重合体粒子からなるコア粒子が、平均膜厚0.0 01~0. 1μmの重合体層からなるシェルで被覆され ているコア・シェル型構造の重合トナーを収容している ことを特徴とする画像形成装置。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、重合トナーとその 製造方法に関し、さらに詳しくは、電子写真法、静電記 録法等によって形成される静電潜像を現像するための重 合トナー及びその製造方法に関する。また、本発明は、 該重合トナーを用いた画像形成方法、及び該重合トナー を備えた画像形成装置に関する。

## [0002]

【従来の技術】電子写真法や静電記録法において、静電 潜像を可視化する現像剤としては、トナーとキャリア粒 50 【0006】近年、電子写真方式の複写機、プリンター

子とからなる二成分現像剤と、実質的にトナーのみから なり、キャリア粒子を使用しない一成分現像剤がある。 一成分現像剤には、磁性粉を含有する磁性一成分現像剤 と、磁性粉を含有しない非磁性一成分現像剤がある。非 磁性一成分現像剤では、トナーの流動性を高めるため に、コロイダルシリカなどの流動化剤を独立して添加す ることが多い。トナーとしては、一般に、結着樹脂中に カーボンブラック等の着色剤やその他の添加剤を分散さ せ、粒状化した着色粒子が使用されている。

【0003】トナーの製造方法には、大別すると、粉砕 法と重合法とがある。粉砕法では、合成樹脂と着色剤と 必要に応じてその他の添加剤とを溶融混合した後、粉砕 し、次いで、所望の粒径の粒子が得られるように分級し てトナーを得ている。重合法では、重合性単量体に、着 色剤、重合開始剤、必要に応じて架橋剤、帯電制御剤な どの各種添加剤を均一に溶解ないしは分散せしめた重合 性単量体組成物を調製し、次いで、分散安定剤を含有す る水系分散媒体中に攪拌機を用いて分散して、重合性単 量体組成物の微細な液滴粒子を形成させ、しかる後、昇 温して懸濁重合することにより、所望の粒径を有するト ナー(重合トナー)を得ている。

【0004】いずれの現像剤においても、実質上、トナ ーにより静電潜像を現像している。一般に、電子写真装 置や静電記録装置等の画像形成装置においては、均一に 帯電させた感光体上に像露光を行って静電潜像を形成 し、との静電潜像にトナーを付着させてトナー像(可視 像)とし、このトナー像を転写紙などの転写材上に転写 し、次いで、未定着のトナー像を加熱、加圧、溶剤蒸気 など種々の方式により、転写材上に定着させている。定 着工程では、多くの場合、加熱ロール(定着ロール)と 加圧ロールとの間に、トナー像を転写した転写材を通 し、トナーを加熱圧着して、転写材上に融着させてい る。

【0005】電子写真複写機などの画像形成装置によっ て形成される画像には、年々、精細さの向上が求められ ている。従来、画像形成装置に用いられるトナーとして は、粉砕法によって得られたトナーが主流であった。粉 砕法によると、粒径分布の広い着色粒子が形成されやす いので、満足できる現像特性を得るには、粉砕品を分級 40 してある程度狭い粒径分布に調整する必要がある。しか し、分級は、それ自体が煩雑で、しかも歩留が悪く、ト ナーの収率が大幅に低下する。そこで、近年、粒径制御 が容易で、分級などの煩雑な製造工程を経る必要のない 重合トナーが注目されるようになってきている。懸濁重 合法によれば、粉砕や分級を行うことなく、所望の粒径 と粒径分布を有する重合トナーを得ることができる。し かしながら、従来の重合トナーは、近年の複写の高速化 やフルカラー化、さらには省エネルギー化などの要求に 充分に対応できないという問題があった。

等においては、消費電力の低減化とともに高速複写や高 速印刷が要求されている。電子写真方式の中で、特にエ ネルギーを消費する工程は、感光体から転写紙などの転 写材上にトナーを転写した後の定着工程である。定着工 程では、トナーを加熱溶融して転写材上に定着させるた めに、通常、150℃以上の温度に加熱した加熱ロール が使用されており、そのエネルギー源として電力が使用 されている。この加熱ロール温度を下げることが、省エ ネルギーの観点より求められている。加熱ロール温度を 下げるには、トナーを従来よりも低温で定着可能なもの 10 とする必要がある。即ち、トナー自体の定着温度を下げ ることが必要である。従来よりも低温での定着が可能な トナーを使用すると、加熱ロール温度を下げることがで きる一方、加熱ロール温度をそれほど下げなければ、定 着時間の短縮が可能なため、高速複写や高速印刷にも対 応することができる。

【0007】トナーの設計において、省エネルギーや複 写の高速化などの画像形成装置からの要求に応えるに は、トナーを構成する結着樹脂のガラス転移温度を低下 させればよい。しかしながら、ガラス転移温度が低い結 着樹脂によりトナーを構成すると、保存中や輸送中、あ るいは画像形成装置のトナーボックス中などで、トナー 同士がブロッキングを起こして、凝集体となりやすく、 いわゆる保存性の悪いトナーとなってしまう。

【0008】近年、電子写真方式により、カラー複写や カラー印刷が鮮明にできることが要求されている。例え ば、複写のフルカラー化では、定着工程において、トナ ーを単に溶融軟化させて転写材上に融着させるだけでは 不充分であり、各色のトナーを均一に溶融混合して混色 することが必要である。特に、各種会議でのプレゼンテ ーション用OHP(オーバーヘッドプロジェクター)シ ートにカラー画像を使用する場合が多くなっているの で、該シート上に定着したトナー像がOHP透過性に優 れていることが要求されるようになっている。OHP透 過性を満足するには、透明な合成樹脂製のOHPシート 上で、トナーが均一に溶融していることが求められる。 そのためには、トナーの定着温度付近での溶融粘度を従 来のものに比べて低く設計することが必要である。トナ ーの溶融粘度を低くする手法としては、従来のトナー用 結着樹脂に比べて、結着樹脂の分子量を低くしたり、ガ 40 ラス転移温度を下げるなどの手法がある。しかしなが ら、いずれの手法を採った場合でも、トナーがブロッキ ングを起としやすく、保存性の悪いトナーとなってしま う。

【0009】従来、定着性に優れた重合トナーを得る方 法として、例えば、特開平3-136065号公報に は、着色剤及び帯電制御剤を含む重合性単量体を、マク ロモノマーの存在下に懸濁重合する方法が提案されてい る。マクロモノマーは、分子鎖末端に重合可能な官能

する比較的長い線状分子である。との方法によれば、マ クロモノマーが生成重合体の分子鎖中に単量体単位とし て組み込まれるので、該分子鎖中にマクロモノマーの長 い線状分子に起因する多数の分枝が生じる。生成重合体 は、その分枝の絡み合い、いわゆる物理的架橋により、 見かけ上、髙分子量の重合体になるので、重合トナーの 耐オフセット性が改善がされる。一方、マクロモノマー 成分による物理的架橋は、ジビニルベンゼンなどの架橋 性モノマーを用いた化学的架橋とは異なり、緩い架橋構 造であるから、加熱によって架橋構造が崩れやすい。し たがって、この重合トナーは、加熱ロールを用いた定着 時には容易に溶融するため、定着性に優れている。しか し、この重合トナーは、保存中にトナー同士の凝集が生 じやすく、保存性については満足できるものでなかっ

【0010】とのように、トナーの定着温度の低下や均 一溶融性を向上させるための従来の手法では、得られる トナーの定着性は改善されるものの、保存性が低下する という、逆相関関係が生じてしまう。この逆相関関係を 解決する手法として、ガラス転移温度の低い結着樹脂で 構成したトナーを、ガラス転移温度の髙いポリマーで被 覆して、耐ブロッキング性を向上させることにより保存 性の問題を解決する、いわゆるカブセル型トナーが提案 されている。

【0011】カプセル型トナーの製造方法として、例え ば、特開昭60-173552号公報には、ジェットミ ル装置を用いて、微小粒径を有する球状の核体粒子表面 に、着色剤または磁性粒子または導電剤と結着樹脂とか らなる被覆層を形成する方法が提案されている。核体粒 30 子としては、アクリル酸エステル樹脂やスチレン系樹脂 などの熱可塑性プラスチック透明樹脂が用いられてい る。該公報には、この方法によれば、流動性に優れ、機 能性が向上した多層構成のトナーが得られると報告され ている。しかし、との方法では、ガラス転移温度が低い 核体粒子を使用すると、核体粒子自体が凝集を起こしや すい。また、この方法では、核体粒子に付着させる結着 樹脂の膜厚が大きくなりやすい。したがって、この方法 では、保存性を保持しつつ、定着性と均一溶融性を向上 させたトナーを得ることが困難である。

【0012】特開平2-259657号公報には、有機 溶媒中にカプセル化用重合体、帯電制御剤及び離型剤を 溶解させた溶液中に、懸濁重合により調製した架橋トナ ー粒子を添加した後、貧溶媒を添加して、架橋トナー粒 子の表面に、帯電制御剤と離型剤を含むカプセル化用重 合体の被覆を形成する電子写真用トナーの製造方法が提 案されている。しかし、この方法では、貧溶媒の滴下に よりカプセル化用重合体の溶解度を減少させて、架橋ト ナー粒子の表面に析出させているため、真球粒子を得る ことが困難である。この方法では、架橋トナー粒子の表 基、例えば、炭素-炭素二重結合のような不飽和基を有 50 面に形成されるカプセル壁は、厚さが一様でなく、しか

も比較的厚いものとなる。その結果、現像性及び定着性 の改善効果が充分ではない。

【0013】特開昭57-45558号公報には、重合 によって形成された核体粒子を1~40重量%のラテッ クス水溶液中に混合分散し、次いで、水溶性無機塩を加 え、核体粒子表面に、乳化重合により得られた微小粒子 による被覆層を形成する静電荷像現像用トナーの製造方 法が提案されている。しかし、この方法では、微小粒子 上に残存する界面活性剤や無機塩の影響により、トナー の帯電特性の環境依存性が大きく、特に高温高湿の条件 10 下で帯電が低下するという欠点があった。

【0014】特開昭61-118758号公報には、ビ ニル系単量体と重合開始剤と着色剤とを含有する組成物 を懸濁重合して芯粒子を得、この芯粒子の存在下に、芯 粒子に含まれる樹脂と同等以上の親水性を有し、かつ、 該樹脂のガラス転移温度よりも高いガラス転移温度を有 する重合体を与えるビニル系単量体を重合して、殼を形 成させるトナーの製造方法が開示されている。この方法 では、芯粒子に殼を形成するためのビニル系単量体を吸 着させて成長させるので、芯粒子の内部にまで吸収され 20 た該ビニル系単量体が重合して、明確なコア・シェル構 造を生じ難い場合が多い。したがって、この方法では、 保存性が充分に改善されたトナーを得ることが難しい。 また、この方法では、コア・シェル構造を明確にして保 存性を改善するためには、殼の厚みを大きくしなければ ならなかった。

### [0015]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、低い 定着温度と均一溶融性を有し、しかも保存性(耐ブロッ キング性) に優れた重合トナーとその製造方法を提供す るととにある。また、本発明の目的は、複写や印刷の高 速化、フルカラー化、省エネルギー化に対応することが できる重合トナーとその製造方法を提供することにあ る。さらに、本発明の目的は、OHPシート上に印字 し、定着した場合に、優れた透過性(OHP透過性)を 示すトナー像を形成することができる重合トナーとその 製造方法を提供することにある。本発明の他の目的は、 そのような優れた諸特性を有する重合トナーを用いた画 像形成方法、及び該トナーを収容した画像形成装置を提 供することにある。

【0016】本発明者らは、前記従来技術の問題点を克 服するために鋭意研究した結果、着色剤とガラス転移温 度が70℃以下の重合体を形成し得る重合性単量体とを 含有する組成物を、マクロモノマーの存在下に、懸濁重 合して着色重合体粒子を調製し、次いで、該着色重合体 粒子をコア粒子として、とのコア粒子の存在下に、コア 粒子を構成する重合体成分よりも高いガラス転移温度を 有する重合体を形成し得る重合性単重体を懸濁重合し て、コア粒子を被覆する重合体層からなるシェルを形成 することにより、前記諸特性に優れたコア・シェル型構 50 1 μ m の重合体層からなるシェルで被覆されているコア

造の重合トナーが得られることを見いだした。

【0017】本発明の重合トナーは、ガラス転移温度が 低い重合体成分を含有するコア粒子により、定着温度を 低くすることができ、均一溶融性も改善され、さらに は、複写や印刷の高速化、フルカラー化、OHP透過性 などの要求に応えることができる。また、本発明の重合 トナーは、コア粒子を極めて薄いシェルで被覆すること ができるため、良好な保存性(耐ブロッキング性)を発 揮し、しかも定着性や均一溶融性などの諸要求に充分に 応えることができる。本発明は、これらの知見に基づい て完成するに至ったものである。

6

#### [0018]

【課題を解決するための手段】かくして、本発明によれ ば、以下の各発明が提供される。

1. 体積平均粒径 (d v) が0. 5~20 μmで、体積 平均粒径(dv)と個数平均粒径(dp)との比(dv /dp)が1.7以下の着色重合体粒子からなるコア粒 子が、平均膜厚0.001~0.1 μ mの重合体層から なるシェルで被覆されているコア・シェル型構造の重合 トナー。

2. (1)分散剤を含有する水系分散媒体中で、少なく とも着色剤とガラス転移温度が70℃以下の重合体を形 成し得るコア用重合性単量体とを含む重合性単量体組成 物を、マクロモノマーの存在下に、懸濁重合して着色重 合体粒子からなるコア粒子を調製し、次いで、(2)該 コア粒子の存在下に、該コア粒子を構成する重合体成分 のガラス転移温度よりも高いガラス転移温度を有する重 合体を形成し得るシェル用重合性単量体を懸濁重合し て、コア粒子を被覆する重合体層からなるシェルを形成 30 するコア・シェル型構造の重合トナーの製造方法。

【0019】3. 静電潜像が形成された感光体表面にト ナーを付着させて可視像にし、次いで、該可視像を転写 材に転写する工程を含む画像形成方法において、トナー として、体積平均粒径 (d v) が0.5~20μmで、 体積平均粒径(dv)と個数平均粒径(dp)との比 (d v/dp)が1.7以下の着色重合体粒子からなる コア粒子が、平均膜厚0.001~0.1 μ mの重合体 層からなるシェルで被覆されているコア・シェル型構造 の重合トナーを使用することを特徴とする画像形成方 40 法。

4. 感光体、感光体の表面を帯電する手段、感光体の表 面に静電潜像を形成する手段、トナーを収容する手段、 該トナーを供給し感光体表面の静電潜像を現像してトナ ー像を形成する手段、及び該トナー像を感光体表面から 転写材に転写する手段を含む画像形成装置において、ト ナーを収容する手段が、体積平均粒径(dv)が0.5 ~20 μmで、体積平均粒径(d v)と個数平均粒径 (dp) との比(dv/dp) が1. 7以下の着色重合 体粒子からなるコア粒子が、平均膜厚0.001~0.

・シェル型構造の重合トナーを収容していることを特徴 とする画像形成装置。

【0020】また、本発明によれば、下記の好ましい態様が提供される。

- 5. コア粒子が、少なくとも着色剤とコア用重合性単量体とを含む重合性単量体組成物を、マクロモノマーの存在下に、懸濁重合して得られた着色重合体粒子である第1項に記載の重合トナー。
- 6. 重合性単量体組成物が、架橋性モノマーをさらに含有する第5項に記載の重合トナー。
- 7. シェルが、コア粒子の存在下に、シェル用重合性単 重体を懸濁重合して形成された重合体層である第1項に 記載の重合トナー。
- 8. シェルが、コア粒子の存在下に、シェル用重合性単 量体を帯電制御剤と共に懸濁重合して形成された重合体 層である第7項に記載の重合トナー。
- 【0021】9. コア粒子を構成する重合体成分のガラス転移温度よりも、シェルを構成する重合体成分のガラス転移温度の方が高い第1項に記載の重合トナー。
- 10. 重合トナーの長径(rl)と短径(rs)との比 20 (rl/rs)が、1~1. 2である第1項に記載の重合トナー。
- 11. 重合トナーのトルエン不溶分が、50重量%以下である第1項に記載の重合トナー。
- 12. 重合性単量体組成物が、架橋性モノマーをも含むものである第2項に記載の製造方法。
- 13. コア用重合性単量体が、スチレン系単量体と(メタ)アクリル酸の誘導体とを含有するものである第2項 に記載の製造方法。
- 【0022】14. コア用重合性単量体が、スチレンと n-ブチルアクリレートとを含有するものである第13 項に記載の製造方法。
- 15. コア用重合性単量体が、スチレンと2-エチルへ キシルアクリレートとを含有するものである第13項に 記載の製造方法。
- 16. マクロモノマーが、(メタ)アクリロイル基を分子鎖末端に有するものである第2項に記載の製造方法。17. マクロモノマーが、(メタ)アクリル酸エステル
- 18. マクロモノマーが、数平均分子量1,000~3 0,000を有するものである第2項に記載の製造方 法。

の重合体である第16項に記載の製造方法。

- 【0023】19. マクロモノマーが、コア用重合性単 量体を重合して得られる重合体のガラス転移温度よりも 高いガラス転移温度を有するものである第2項に記載の 製造方法。
- 20. 前記工程(1) において、コア用重合性単量体100重量部に対して、マクロモノマーを0.01~10重量部の割合で存在させる第2項に記載の製造方法。
- 21. 前記工程(1) において、重合性単量体組成物

- を、マクロモノマーの存在下に、水系分散媒体中で油溶性ラジカル開始剤により懸濁重合する第2項に記載の製造方法。
- 22. 油溶性ラジカル開始剤が、10時間半減期の温度 が60~80℃で、かつ、分子量が250以下の有機過 酸化物である第21項に記載の製造方法。
- 【0024】23. 前記工程(1)において、分散剤として難水溶性金属水酸化物のコロイドを含有する水系分散媒体中で懸濁重合を行う第2項に記載の製造方法。
- 10 24. 難水溶性金属水酸化物のコロイドが、その個数粒径分布の50%累積値(D,。)が0.5μm以下で、かつ、その個数粒径分布の90%累積値(D,。)が1μm 以下のものである第23項に記載の製造方法。
  - 25. 難水溶性金属水酸化物のコロイドが、水溶性多価 金属化合物の水溶液の p H を 7 以上にして得られる難水 溶性金属水酸化物のコロイドである第23項に記載の製 造方法。
  - 26. 難水溶性金属水酸化物のコロイドが、水溶性多価 金属化合物と水酸化アルカリ金属とを水相中で反応して 得られる難水溶性金属水酸化物のコロイドである第23 項に記載の製造方法。
  - 【0025】27. 前記工程(1)において、少なくとも着色剤、コア用重合性単量体、マクロモノマー、及びラジカル開始剤を含有する混合液を調製し、次いで、この混合液を分散剤を含有する水系分散媒体中に投入し、攪拌して微小な液滴に造粒した後、30~200℃の温度で懸濁重合する第2項に記載の製造方法。
- 28. 前記工程(1)において、体積平均粒径(dv)が0.5~20μmで、体積平均粒径(dv)と個数平
  均粒径(dp)との比(dv/dp)が1.7以下の着色重合体粒子からなるコア粒子を調製する第2項に記載の製造方法。
  - 29. 前記工程(2) において、シェル用重合性単量体をコア粒子よりも小さい数平均粒子径を有する液滴にして、懸濁重合する第2項に記載の製造方法。
  - 30.シェル用重合性単量体が、20℃の水に対する溶解度が0.1重量%以上の単量体である第2項に記載の製造方法。
  - 【0026】31.シェル用重合性単量体が、20℃の水に対する溶解度が0.1重量%未満の単量体であり、かつ、前記工程(2)において、該シェル用重合性単量体と20℃の水に対する溶解度が5重量%以上の有機溶媒とを添加して懸濁重合する第2項に記載の製造方法。32.前記工程(2)において、シェル用重合性単量体と帯電制御剤とを添加して懸濁重合する第2項に記載の製造方法。
    - 33. 前記工程(2) において、シェル用重合性単量体 を水溶性ラジカル開始剤により懸濁重合する第2項に記 載の製造方法。
- 50 34. 前記工程(2) において、平均膜厚0.001~

0. 1μmの重合体層からなるシェルを形成する第2項 に記載の製造方法。

#### [0027]

【発明の実施の形態】本発明の重合トナーは、コア粒 子、及び該コア粒子を被覆するシェルとからなるコア・ シェル型構造を有するものである。本発明の重合トナー において、コア粒子の体積平均粒径(dv)は、0.5  $\sim 20 \mu m$ 、好ましくは $1 \sim 10 \mu m$ の範囲である。コ ア粒子が大きすぎると、画像の解像度が低下する傾向を (dp)は、1.7以下、好ましくは1.5以下であ る。この比が1.7を超えると、画像解像度が低下する 傾向を示す。本発明の重合トナーにおいて、シェルの平 均膜厚は、0.001~0.1μm、好ましくは0.0 05~0.07、より好ましくは0.005~0.05 μmの範囲である。シェルの厚みが大きくなり過ぎると 定着性が低下し、小さくなり過ぎると保存性が低下す る。

【0028】コア・シェル型構造の重合トナーのコア粒 子の粒径、及びシェルの厚みは、電子顕微鏡により観察 20 できる場合は、電子顕微鏡写真から無作為に選択した粒 子の大きさ及びシェル厚みを直接測ることにより得るこ とができる。電子顕微鏡によりコア粒子の粒径とシェル の厚みを観察することが困難な場合は、コア粒子を形成 した段階で、コア粒子の粒径を電子顕微鏡を用いて前記 と同様にして測定するか、あるいはコールターカウンタ ーを用いて測定し、次に、シェルをコア粒子に被覆した 後、得られた重合トナーの粒径を電子顕微鏡またはコー ルターカウンターを用いて測定し、シェルを被覆する前 後の粒径変化からシェルの平均厚みを求めることができ る。これらの方法が困難である場合は、コア粒子を形成 するための重合性単量体の使用量、及びシェルを形成す る重合性単量体の使用量から、コア粒子の粒径やシェル の平均膜厚を算出することができる。

【0029】本発明の重合トナーは、トルエン不溶解分 が、通常、50重量%以下、好ましくは40重量%以 下、さらに好ましくは30重量%以下である。トルエン 不溶解分が多くなると、定着性が低下する傾向を示す。 トルエン不溶解分とは、重合トナーを形成する重合体成 分を80メッシュの金網籠に入れ、24時間室温下でト ルエンに浸漬した後、籠に残存する固形物の重量を測定 し、重合体成分に対する重量%で表したものである。

【0030】本発明の重合トナーは、その長径(r1) と短径(rs)の比(rl/rs)が、通常、1~1. 2、好ましくは1~1.15の範囲である。この比が大 きくなると、画像の解像度が低下し、また、画像形成装 置のトナー収納部に該重合トナーを収容したときに、ト ナー同士の摩擦が大きくなるので、流動化剤などの添剤 が剥離したりして、耐久性が低下する傾向を示す。

【0031】本発明の重合トナーは、示差走査熱量計

(DSC) を用いた分析において、通常、第一回目の走 査では、0~80℃の間にピークⅠが現れ、かつ、該ピ ークーよりも高い温度範囲にピークー」が現れる。第二 回目の走査では、0~90℃にピークが一つ現れ、それ より高い温度範囲にはピークが現れなくなる。ピークト とピークⅠⅠとの温度差は、通常20℃以上である。と のように二つのピークが現れる重合トナーは、保存性と 定着性とのバランスが良好である。

10

【0032】本発明の重合トナーは、分散剤を含有する 示す。コア粒子の体積平均粒径( d v ) / 個数平均粒径 10 水系分散媒体中で、少なくとも着色剤とガラス転移温度 が70℃以下の重合体を形成し得るコア用重合性単量体 とを含む重合性単量体組成物を、マクロモノマーの存在 下に、懸濁重合して着色重合体粒子からなるコア粒子を 調製し〔工程(1)〕、次いで、該コア粒子の存在下 に、該コア粒子を構成する重合体成分のガラス転移温度 よりも高いガラス転移温度を有する重合体を形成し得る シェル用重合性単量体を懸濁重合して、コア粒子を被覆 する重合体層からなるシェルを形成する〔工程(2)〕 方法により製造することができる。

> 【0033】本発明に用いるコア用重合性単量体は、ガ ラス転移温度が70℃以下、好ましくは10~60℃、 より好ましくは15~50℃の重合体を形成し得るもの である。コア用重合性単量体は、1種または2種以上を 組み合わせて使用することができる。コア用重合性単量 体が70℃を越えるガラス転移温度を形成し得るもので あると、重合トナーの定着温度が高くなり、OHP透過 性が低下し、複写や印刷の高速化に適しなくなる。

【0034】重合体のガラス転移温度(Tg)は、使用 する単量体の種類と使用割合に応じて算出される計算値 (計算Tgという)である。使用する単量体が1種類の 場合には、該単量体から形成されるホモポリマーのTg を、本発明における重合体のTgと定義する。例えば、 ポリスチレンのTgは100℃であるから、単量体とし てスチレンを単独で使用する場合には、該単量体は、T gが100℃の重合体を形成するという。使用する単量 体が2種類以上であって、生成する重合体がコポリマー の場合には、使用する単量体の種類と使用割合に応じ て、コポリマーのTgを算出する。例えば、単量体とし て、スチレン70重量%とn-ブチルアクリレート30 重量%を用いる場合には、この単量体比で生成するスチ レン-n-ブチルアクリレート共重合体のTgは35℃ であるから、この単量体は、Tgが35℃の重合体を形 成するという。

【0035】また、「ガラス転移温度が70℃以下の重 合体を形成し得るコア用重合性単量体」との規定は、複 数の単量体を使用する場合、各単量体のそれぞれがTg 70℃以下の重合体を形成するものでなければならない ことを意味するものではない。 1 種類の単量体を使用す る場合には、該単量体から形成されるホモポリマーのT 50 gは70℃以下でなければならない。しかし、2種類以

上の単量体を用いる場合には、単量体混合物から形成さ . れるコポリマーのTgが70℃以下であればよく、単量 体の中に、それ単独の重合体のTgが70℃を越えるも のが含まれていてもよい。例えば、スチレンのホモポリ マーのTgは100℃であるが、スチレンを低Tgの重 合体を形成する単量体(例えば、n-ブチルアクリレー ト)と混合して用いることにより、Tgが70℃以下の コポリマーを形成することができる場合には、スチレン をコア用重合性単量体の一種として使用することができ

【0036】本発明では、コア用重合性単量体として、 通常、ビニル系単量体を使用する。各種ビニル系単量体 を、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて 使用することにより、重合体のTgを所望の範囲に調整 する。本発明で用いられるビニル系単量体としては、例 えば、スチレン、ビニルトルエン、αーメチルスチレン などのスチレン系単量体;アクリル酸、メタクリル酸; アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロ ピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシ ル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸メ チル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メ タクリル酸プチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、 メタクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリロニトリ ル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリル アミドなどの (メタ) アクリル酸の誘導体:エチレン、 プロピレン、ブチレンなどのエチレン性不飽和モノオレ フィン;塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニルな どのハロゲン化ビニル;酢酸ビニル、プロピオン酸ビニ ルなどのビニルエステル;ビニルメチルエーテル、ビニ ケトン、メチルイソプロペニルケトンなどのビニルケト ン:2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、N-ビ ニルピロリドンなどの含窒素ビニル化合物;等が挙げら れる。これらのビニル系単量体は、単独で用いてもよい し、複数の単量体を組み合わせて用いてもよい。

【0037】とれらの中でも、コア用重合性単量体とし ては、スチレン系単量体と(メタ)アクリル酸の誘導体 との組み合わせが好適に用いられる。好ましい具体例と しては、スチレンとアクリル酸ブチル(即ち、n - ブチ ルアクリレート)、スチレンとアクリル酸2-エチルへ 40 キシル (即ち、2-エチルヘキシルアクリレート) との 組み合わせを挙げることができる。

【0038】コア用重合性単量体としては、これらのビ ニル系単量体とともに、架橋性モノマーを用いること が、重合トナーの保存性の改善の観点から好ましい。架 橋性モノマーとしては、例えば、ジビニルベンゼン、ジ ビニルナフタレン、及びこれらの誘導体などの芳香族ジ ピニル化合物; エチレングリコールジメタクリレート、 ジエチレングリコールジメタクリレートなどのジエチレ ン性不飽和カルボン酸エステル;N,N-ジビニルアニ 50 少ないと、保存性と定着性とをバランス良く向上させる

12

リン、ジビニルエーテルなどのジビニル化合物:3個以 上のビニル基を有する化合物;等を挙げることができ る。これらの架橋性モノマーは、それぞれ単独で、ある いは2種以上を組み合わせて用いることができる。本発 明では、架橋性モノマーを、コア用重合性単量体100 重量部に対して、通常、0.01~5重量部、好ましく は0.05~2重量部の割合で用いることが望ましい。 【0039】本発明に用いるマクロモノマー(マクロマ ーともいう)は、分子鎖の末端に重合可能な官能基(例 10 えば、炭素-炭素二重結合のような不飽和基)を有する 比較的長い線状分子である。マクロモノマーとしては、 分子鎖の末端にビニル重合性官能基を有するもので、数 平均分子量が、通常、1,000~30,000のオリ ゴマーまたはポリマーが好ましい。数平均分子量が小さ いマクロモノマーを用いると、重合トナーの表面部分が 柔らかくなり、保存性が低下する傾向を示す。逆に、数 平均分子量が大きいマクロモノマーを用いると、マクロ モノマーの流動性が悪くなり、定着性及び保存性が低下 するようになる。マクロモノマーの分子鎖の末端に有す るビニル重合性官能基としては、アクリロイル基、メタ クリロイル基などを挙げることができ、共重合のしやす さの観点からメタクリロイル基が好適である。

【0040】本発明に用いるマクロモノマーは、コア用 重合性単量体を重合して得られる重合体のガラス転移温 度よりも高いガラス転移温度を有するものが好適であ る。コア用重合性単量体を重合して得られる重合体とマ クロモノマーとの間でのTgの高低は、相対的なもので ある。例えば、コア用重合性単量体がTg=70℃の重 合体を形成するものである場合には、マクロモノマー ルエチルエーテルなどのビニルエーテル;ビニルメチル 30 は、Tgが70℃を越えるものであればよい。コア用重 合性単量体がTg=20℃の重合体を形成するものであ る場合には、マクロモノマーは、例えば、Tg=60℃ のものであってもよい。マクロモノマーのTgは、通常 のDSCなどの測定機器で測定される値である。

> 【0041】本発明に用いるマクロモノマーとしては、 例えば、スチレン、スチレン誘導体、メタクリル酸エス テル、アクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタク リロニトリル等を単独で、あるいは2種以上を重合して 得られる重合体;ポリシロキサン骨格を有するマクロモ ノマー;特開平3-203746号公報の第4頁~第7 頁に開示されているものなどを挙げることができる。こ れらマクロモノマーのうち、親水性のもの、特にメタク リル酸エステルまたはアクリル酸エステルを単独でまた はこれらを組み合わせて重合して得られる重合体が、本 発明に好適である。

> 【0042】マクロモノマーの使用量は、コア用重合性 単量体100重量部に対して、通常0.01~10重量 部、好ましくは0.03~5重量部、より好ましくは 0.05~1重量部である。マクロモノマーの使用量が

ことが難しい。マクロモノマーの使用量が多くなると、 定着性が低下する傾向を示す。

13

【0043】本発明において、コア粒子は、前記コア用 重合性単量体、マクロモノマー、及び必要に応じて架橋 性モノマーを懸濁重合して調製する。懸濁重合は、分散 剤を含有する水系分散媒体中にて行う。より具体的に、 懸濁重合は、通常、着色剤、コア用重合性単量体、マク ロモノマー、ラジカル重合開始剤、及び必要に応じて架 橋性モノマー、その他の添加剤を混合し、ボールミル等 により均一に分散させて混合液を調製し、次いで、この 10 混合液を、分散剤を含有する水系分散媒体中に投入し、 高剪断力を有する混合装置を用いて分散して微小な液滴 に造粒した後、通常、30~200℃の温度で懸濁重合 する。

【0044】本発明で好適に用いられる分散剤は、難水 溶性金属化合物のコロイドである。難水溶性金属化合物 としては、硫酸バリウム、硫酸カルシウムなどの硫酸 塩;炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム などの炭酸塩;リン酸カルシウムなどのリン酸塩;酸化 アルミニウム、酸化チタン等の金属酸化物;水酸化アル ミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄等の金属 水酸化物; 等を挙げることができる。 これらのうち、 難 水溶性金属水酸化物のコロイドは、生成する重合体粒子 の粒径分布を狭くすることができ、画像の鮮明性が向上 するので好適である。特に架橋性モノマーを共重合させ なかった場合には、分散剤として難水溶性金属水酸化物 のコロイドを用いると、重合トナーの定着性と保存性と を改善するととができる。

【0045】難水溶性金属水酸化物のコロイドは、その 液の p H を 7以上に調整することによって得られる難水 溶性金属水酸化物のコロイド、特に水溶性多価金属化合 物と水酸化アルカリ金属との水相中の反応により生成す る難水溶性金属水酸化物のコロイドが好ましい。本発明 に用いる難水溶性金属化合物のコロイドは、個数粒径分 布D,。(個数粒径分布の50%累積値)が0.5 μm以 下で、D。。(個数粒径分布の90%累積値)が1μm以 下であることが好ましい。このコロイドの粒径が大きく なると、懸濁重合の安定性が崩れる。

【0046】分散剤は、コア用重合性単量体100重量 部に対して、通常、0.1~20重量部の割合で使用す る。分散剤の使用量が少な過ぎると、充分な重合安定性 を得ることが困難であり、重合凝集物が生成し易くな る。逆に、分散剤の使用量が多過ぎると、水系分散媒体 の粘度が上がり過ぎ、小さな液滴ができず、好ましくな い。本発明においては、分散剤として、必要に応じて、 水溶性高分子を用いることができる。水溶性高分子とし ては、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ゼラ チンなどを例示することができる。本発明においては、 界面活性剤を使用する必要はないが、帯電特性の環境依 50 と混合して用いることができる。分子量調整剤として

存性が大きくならない範囲で、懸濁重合を安定的に行う ために少量の界面活性剤を使用することができる。

【0047】ラジカル重合開始剤としては、過硫酸カリ ウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩;4,4-ア ゾビス(4-シアノ吉草酸)、ジメチル-2,2′-ア ゾビス(2-メチルプロピロネート)、2,2-アゾビ ス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2,2-アゾビ スー2ーメチルーN-1、1ービス(ヒドロキシメチ ル) -2-ヒドロキシエチルプロピオアミド、2, 2' -アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2′-アゾビスイソブチロニトリル、1,1′-アゾビ ス (1-シクロヘキサンカルボニトリル) などのアゾ化 合物: メチルエチルペルオキシド、ジーt-ブチルペル オキシド、アセチルペルオキシド、ジクミルペルオキシ ド、ラウロイルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシ ド、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエー ト、ジーイソプロピルペルオキシジカーボネート、ジー t - ブチルベルオキシイソフタレートなどの過酸化物 類;などを例示することができる。

【0048】これらのラジカル重合開始剤の中でも、油 溶性ラジカル開始剤が好ましく、特に、10時間半減期 の温度が60~80℃、好ましくは65~80℃で、か つ、分子量が250以下の有機過酸化物から選択される 油溶性ラジカル開始剤が好ましい。油溶性ラジカル開始 剤の中でも、 t - ブチルベルオキシ-2-エチルヘキサ ノエートは、重合トナーの印字時の臭気が少ないこと、 臭気などの揮発成分による環境破壊が少ないことから特 に好適である。重合開始剤の使用量は、水系媒体基準 で、通常0.001~3重量%である。重合開始剤の使 製法による制限はないが、水溶性多価金属化合物の水溶 30 用量が0.001重量%未満では、重合速度が遅く、3 重量%超過では、経済的でない。

> 【0049】本発明の重合トナーにおいては、着色剤が 含有される。着色剤は、コア粒子に添加される。必要に 応じて、シェルにも着色剤を含有させてもよい。着色剤 としては、例えば、カーボンブラック、ニグロシンベー ス、アニリンブルー、カルコオイルブルー、クロムイエ ロー、ウルトラマリンブルー、オリエントオイルレッ ド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオクサ レートなどの染料及び顔料;コバルト、ニッケル、三二 酸化鉄、四三酸化鉄、酸化鉄マンガン、酸化鉄亜鉛、酸 化鉄ニッケル等の磁性粒子;などを挙げることができ る。染料または顔料は、コア用重合性単量体100重量 部に対して、通常、0.1~20重量部、好ましくは1 ~10重量部の割合で用いられる。磁性粒子は、コア用 重合性単量体100重量部に対して、通常、1~100 重量部、好ましくは5~50重量部の割合で用いられ

> 【0050】本発明においては、必要に応じて、分子量 調整剤、離型剤などの各種添加剤をコア用重合性単量体

は、例えば、t-ドデシルメルカプタン、n-ドデシル メルカプタン、n-オクチルメルカプタンなどのメルカ プタン類:四塩化炭素、四臭化炭素などのハロゲン化炭 化水素類;などを挙げることができる。これらの分子量 調整剤は、重合開始前、あるいは重合途中に添加すると とができる。分子量調整剤は、コア用重合性単量体10 ○重量部に対して、通常、○. ○1~1○重量部、好ま しくは0.1~5重量部の割合で用いられる。

【0051】離型剤としては、例えば、低分子量ポリエ チレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブチレ 10 ンなどの低分子量ポリオレフィン類;パラフィンワック ス類;高級脂肪酸、及びそのエステルまたは金属塩など の高級脂肪酸化合物類;等を挙げることができる。離型 剤は、コア用重合性単量体100重量部に対して、通 常、0.1~20重量部、好ましくは1~10重量部の 割合で使用される。着色剤のコア粒子中への均一分散等 を目的として、オレイン酸、ステアリン酸などの滑剤; シラン系またはチタン系カップリング剤などの分散助 剤;などを使用してもよい。このような滑剤や分散剤 は、着色剤の重量を基準として、通常、1/1000~ 20 1/1程度の割合で使用される。

【0052】コア粒子を得るための懸濁重合は、単量体 の重合転化率が、通常80%以上、好ましくは85%以 上、より好ましくは90%以上となるまで行う。重合転 化率が80%未満の場合には、コア用重合性単量体が多 量に残存しているので、シェル用重合性単量体を添加し て重合しても、シェル用重合性単量体とコア用重合性単 量体との共重合体がコア粒子の表面を被覆することにな るので、コア粒子とシェルとのTg差が小さくなり、重 合トナーの保存性が低下しやすくなる。本発明の重合ト ナーは、前記コア粒子の存在下にシェル用重合性単量体 を懸濁重合することにより得ることができる。

【0053】本発明においては、シェル用重合性単量体 として、コア粒子の重合体成分のガラス転移温度よりも 高いガラス転移温度を有する重合体を形成し得るものを 使用する。ことで、各Tgの高低は、相対的なものであ る。シェル用重合性単量体としては、スチレン、メチル メタクリレートなどのガラス転移温度が70℃を超える 重合体を形成する単量体をそれぞれ単独で、あるいは2 合性単量体により得られる重合体またはコア粒子の重合 体成分のガラス転移温度が70℃よりもはるかに低い場 合には、シェル用重合性単量体は、ガラス転移温度が7 0℃以下の重合体を形成するものであってもよい。ただ し、シェル用重合性単量体からなる重合体のガラス転移 温度は、コア粒子の重合体成分のガラス転移温度よりも 髙くなるように設定する必要がある。

【0054】シェル用重合性単量体により得られる重合 体のガラス転移温度は、重合トナーの保存性を向上させ るために、通常、50~120℃、好ましくは60~1 50 ケトンなどのケトン;テトラヒドロフラン、ジオキサン

16

10℃、より好ましくは70℃~105℃の範囲とす る。シェル用重合性単量体からなる重合体のガラス転移 温度が低すぎると、そのガラス転移温度がコア粒子の重 合体成分のガラス転移温度より高いものであっても、重 合トナーの保存性が低下することがある。コア粒子の重 合体成分とシェル用重合性単量体からなる重合体との間 のガラス転移温度の差は、通常10℃以上、好ましくは 20℃以上、より好ましくは30℃以上となるように調 整することが望まし。

【0055】シェル用重合性単量体は、コア粒子の存在 下に懸濁重合する際に、コア粒子の数平均粒子径よりも 小さい液滴としてから懸濁重合することが好ましい。シ ェル用重合性単量体の液滴の粒径が大きくなると、保存 性が低下する傾向を示す。シェル用重合性単量体を小さ な液滴とするには、シェル用重合性単量体と水系分散媒 体との混合物を、例えば、超音波乳化機などを用いて、 微分散処理を行う。とのようにして得られた水分散液 を、コア粒子の存在する水系分散媒体中に添加すること が好ましい。シェル用重合性単量体は、20℃の水に対 する溶解度により特に限定されないが、20℃の水に対 する溶解度が0.1重量%以上のシェル用重合性単量体 を用いると、水に対する溶解度の高い当該単量体がコア 粒子表面に速やかに移行しやすくなるので、保存性のよ い重合トナーを得やすい。

【0056】一方、20℃の水に対する溶解度が0.1 重量%未満のシェル用重合性単量体を用いると、コア粒 子へ移行が遅くなるので、該単量体を微小な液滴にして 反応系に添加して重合することが好ましい。20℃の水 に対する溶解度が0.1重量%未満のシェル用重合性単 30 量体を用いる場合、20℃の水に対する溶解度が5重量 %以上の有機溶媒を反応系に加えると、シェル用重合性 単量体がコア粒子にすばやく移行するようになり、保存 性のよい重合トナーが得やすくなる。

【0057】20℃の水に対する溶解度が0.1重量% 未満のシェル用単量体としては、スチレン、ブチルアク リレート、2-エチルヘキシルアクリレート、エチレ ン、プロピレンなどが挙げられる。20℃の水に対する 溶解度が0.1重量%以上のシェル用単量体としては、 メチルメタクリレート、メチルアクリレートなどの (メ 種以上組み合わせて使用することが好ましい。コア用重 40 タ)アクリル酸エステル;アクリルアミド、メタクリル アミドなどのアミド;アクリロニトリル、メタクリロニ トリルなどのシアン化ビニル化合物;4-ビニルビリジ ンなどの含窒素ビニル化合物;酢酸ビニル、アクロレイ ンなどが挙げられる。

> 【0058】20℃の水に対する溶解度が0.1重量% 未満のシェル用単量体を用いた場合に好適に使用される 有機溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロ ピルアルコール、n - プロピルアルコール、ブチルアル コールなどの低級アルコール;アセトン、メチルエチル

などの環状エーテル;ジメチルエーテル、ジエチルエー テルなどのエーテル;ジメチルホルムアルデヒドなどの アミドなどを挙げることができる。

【0059】有機溶媒は、分散媒体(水と有機溶媒との合計量)に対するシェル用重合性単量体の溶解度が0.1重量%以上となる量を添加する。有機溶媒の使用量は、有機溶媒の種類やシェル用重合性単量体の種類及び量により異なるが、水系分散媒体100重量部に対して、通常、0.1~50重量部、好ましくは0.1~40重量部、より好ましくは0.1~30重量部である。有機溶媒とシェル用重合性単量体とを反応系に添加する順序は、特に限定されないが、コア粒子へのシェル用重合性単量体の移行を促進し、保存性のよい重合トナーを得やすくするためには、反応系に、有機溶媒を先に添加し、その後、シェル用重合性単量体を添加するのが好ましい。

【0060】20℃の水に対する溶解度が0.1重量%未満の単重体と0.1重量%以上の単量体とを併用する場合には、先ず20℃の水に対する溶解度が0.1重量%以上の単量体を添加して重合し、次いで、有機溶媒を添加した後、20℃の水に対する溶解度が0.1重量%未満の単量体を添加して重合することが好ましい。この添加方法によれば、重合トナーの定着温度を調整するために、コア粒子の存在下に重合するシェル用重合性単量体から得られる重合体のTgや、単量体の添加量を適宜制御することができる。

[0061]シェル用重合性単量体は、帯電制御剤を混合して使用することが好ましい。帯電制御剤は、重合トナーの帯電性を向上させるために使用される。帯電制御剤としては、各種の正帯電または負帯電の帯電制御剤を用いることができる。帯電制御剤の具体例としては、ニグロシンN01(オリエント化学社製)、ニグロシンEX(オリエント化学社製)、スピロブラックTRH(保土ケ谷化学社製)、T-77(保土ケ谷化学社製)、ボントロンS-34(オリエント化学社製)、ボントロンE-84(オリエント化学社製)等を挙げることができる。帯電制御剤は、単重体組成物100重量部に対して、通常、0.01~10重量部、好ましくは0.03~5重量部の割合で用いられる。

【0062】シェル用重合性単量体をコア粒子の存在下に懸濁重合する具体的な方法としては、前記コア粒子を得るために行った重合反応の反応系にシェル用重合性単量体を添加して、継続的に重合する方法、あるいは別の反応系で得たコア粒子を仕込み、これにシェル用重合性単量体を添加して、断続的に重合する方法などを挙げることができる。シェル用重合性単量体は、反応系中に、一括して添加するか、あるいブランジャボンプなどのボンブを使用して、連続的もしくは断続的に添加することができる。

【0063】シェル用重合性単量体を添加する際に、水 50 一像を感光体表面から転写材に転写する手段とを有する

溶性のラジカル開始剤を添加することが、コア・シェル 型構造の重合トナーを得やすくするために好ましい。シ ェル用重合性単量体の添加の際に水溶性ラジカル開始剤 を添加すると、シェル用重合性単量体が移行したコア粒 子の外表面近傍に水溶性ラジカル開始剤が進入し、コア 粒子表面に重合体層(シェル)を形成しやすくなると考 えられる。水溶性ラジカル開始剤としては、過硫酸カリ ウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩;4,4-ア ゾビス(4-シアノ吉草酸)、2,2-アゾビス(2-10 アミジノプロパン) 二塩酸塩、2,2-アゾビス-2-メチル-N-1, 1-ビス (ヒドロキシメチル) -2-ヒドロキシエチルプロピオアミドなどのアゾ系開始剤; クメンベルオキシドなどの油溶性開始剤とレドックス触 媒の組合せ;などを挙げることができる。水溶性ラジカ ル開始剤の使用量は、水系媒体基準で、通常0.001 ~1 重量%である。

18

【0064】本発明の重合トナーにおいて、コア用重合性単量体とシェル用重合性単量体との重量比率は、通常、40/60~99.9/0.1、好ましくは60/40~99.7/0.3、より好ましくは90/10~99.5/0.5である。シェル用重合性単量体の割合が過小であると、保存性の改善効果が小さく、逆に、過大であると、定着温度の低減やOHP透過性の改善効果が小さくなる。本発明の重合トナーは、体積平均粒子径が、通常、0.5~20μm、好ましくは3~15μmで、かつ、粒径分布(体積平均粒子径/個数平均粒子径)が、通常、1.6以下、好ましくは1.5以下の粒径分布がシャープな球形の微粒子である。

【0065】本発明の重合トナーは、そのままで現像剤として使用することができるが、流動化剤などの各種添加剤(外添剤)を加えて現像剤としてもよい。添加剤は、通常、重合トナーの表面に付着している。添加剤としては、各種の無機粒子及び有機粒子を挙げることができる。これらの中でも、シリカ粒子及び酸化チタン粒子が好ましく、疎水化処理されたシリカ粒子が特に好ましい。添加剤を重合トナー表面に付着させるには、通常、添加剤と重合トナーとを、ヘンシェルミキサーなどの混合器に仕込み、撹拌混合する。これらの添加剤は、重合トナーの流動性を改善する役割を果たす。また、これらの添加剤は、重合トナーの研磨剤として作用し、感光体上でのトナーフィルミング現象の発生を防止する。

【0066】本発明の重合トナーを用いると、定着温度を60~180℃、好ましくは80~150℃の低い温度に低減することができ、しかも保存中に凝集せず、保存性に優れている。本発明の重合トナーが適用される画像形成装置は、感光体、感光体の表面を帯電する手段、感光体の表面に静電潜像を形成する手段、トナー(現像剤)を収容する手段、トナーを供給して感光体表面の静電潜像を現像し、トナー像を形成する手段、及び該トナー像を感光体表面から転写材に転写する手段とを有する

ものである。図1に、このような画像形成装置の具体例 を示す。

19

【0067】図1に示すように、画像形成装置には、感光体としての感光ドラム1が矢印A方向に回転自在に装着してある。感光ドラム1は、導電性支持ドラム体の外周面に光導電層を設けたものである。光導電層は、例えば、有機系感光体、セレン感光体、酸化亜鉛感光体、アモルファスシリコン感光体などで構成される。感光ドラム1の周囲には、その周方向に沿って、帯電手段としての帯電ロール2、潜像形成手段としてのレーザー光照射 10装置3、現像手段としての現像ロール4、転写手段としての転写ロール10、及び必要に応じてクリーニング装置(図示せず)が配置されている。

【0068】帯電ロール2は、感光ドラム1の表面をプラスまたはマイナスに一様に帯電させるためのものである。帯電ロール2に電圧を印加し、かつ、帯電ロール2を感光ドラム1の表面に接触させることにより、感光ドラム1の表面を帯電させている。帯電ロール2は、コロナ放電による帯電手段に置き換えることも可能である。レーザー光照射装置3は、画像信号に対応した光を感光 20ドラム1の表面に照射し、一様に帯電された感光ドラム1の表面に照射し、一様に帯電された感光ドラム1の表面に所定のパターンで光を照射して、光が照射された部分に静電潜像を形成する(反転現像の場合)か、あるいは光が照射されない部分に静電潜像を形成する(正規現像の場合)ためのものである。その他の潜像形成手段としては、LEDアレイと光学系とから構成されるものが挙げられる。

【0069】現像ロール4は感光ドラム1の静電潜像にトナーを付着させるためのものであり、反転現像においては、光照射部にのみトナーを付着させ、正規現像においては、光非照射部にのみトナーを付着させるように、現像ロール4と感光ドラム1との間にバイアス電圧が印加される。トナー7が収容されるケーシング9内には、現像ロール4と供給ロール6とが設けられている。現像ロール4は、感光ドラム1に一部接触するように近接して配置され、感光ドラム1と反対方向Bに回転するようになっている。供給ロール6は、現像ロール4に接触して現像ロールと同じ方向Cに回転し、現像ロール4の外間にトナーを供給するようになっている。ケーシング9内には、トナーを撹拌するための撹拌手段(撹拌翼)8が装着されている。

【0070】現像ロール4の周囲において、供給ロール6との接触点から感光ドラム1との接触点までの間の位置に、層厚規制手段としての現像ロール用ブレード5が配置してある。とのブレード5は、導電性ゴムやステンレス鋼で構成されており、トナーへの電荷注入を行うため、|200V|~|600V|の電圧が印加されている。そのために、ブレード5の電気抵抗率は、10の6乗Ωcm以下であるととが好ましい。

【0071】画像形成装置のケーシング9には、本発明 50

の重合トナー7が収容されている。重合トナー7は、流動化剤などの添加剤を含有するものであってもよい。本発明の重合トナーは、コア・シェル型構造を有しており、表面層のシェルがガラス転移温度の比較的高い重合体で形成されているものであるから、表面の粘着性が低く、ケーシング9内に保存中に凝集することが抑制されている。また、本発明の重合トナーは、粒径分布が比較的シャープであるので、現像ロール4上にトナー層を形成したときに、層厚規制手段5によって実質的に単層にすることができ、それによって、画像の再現性が良好となる。

20

【0072】転写ロール10は、現像ロール4により形成された感光ドラム1表面のトナー像を転写材11上に転写するためのものである。転写材11としては、紙、OHPシートのような樹脂シートが挙げられる。転写手段としては、転写ロール10以外に、コロナ放電装置や転写ベルトなどを挙げることができる。転写材11上に転写されたトナー像は、定着手段によって、転写材上に固定される。定着手段は、通常、加熱手段と圧着手段とからなる。より具体的に、定着手段は、通常、加熱ロール(定着ロール)12と加圧ロール13との組み合わせから構成されている。トナー像が転写された転写材11を加熱ロール12と加圧ロール13との間に通して、トナーを溶融させ、同時に転写材11上に圧着して固定する。

【0073】本発明の画像形成装置においては、トナー として本発明の重合トナーを用いるので、加熱手段によ る加熱温度が低くても、トナーが容易に溶融し、圧着手 段で軽く押し付けると、トナーが平滑な状態になって転 写材表面に固定されるので、高速での印刷または複写が 可能である。また、OHPシート上に定着されたトナー 像は、OHP透過性に優れている。クリーニング装置 は、感光ドラム1の表面に残留した転写残りトナーを清 掃するためのものであり、例えば、清掃用ブレードなど で構成される。なお、このクリーニング装置は、現像ロ ール4により、現像と同時にクリーニングを行う方式を 採用する場合には、必ずしも設置することを要しない。 本発明の画像形成方法においては、静電潜像が形成され た感光体表面にトナーを付着させて可視像にし、次い で、該可視像を転写材に転写する工程を含む画像形成方 法において、トナーとして本発明の重合トナーを使用す る。

#### [0074]

40

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、部及び%は、特に断りのない限り重量基準である。

[0075] 実施例及び比較例における物性の測定方法は、以下のとおりである。

(1)粒径

粒子の体積平均粒径(dv)、及び粒径分布、即ち体積 平均粒径と個数平均粒径(dp)との比(dv/dp) は、コールターカウンター(コールター社製)により測 定した。コールターカウンターによる測定は、アパーチ ャー径:100μm、媒体:イソトンII、濃度:15 %、測定粒子個数:50000個の条件で行った。シェ ルの厚みは、コア粒子の体積平均粒径とシェル用重合性 単量体の使用量とから算出した。

#### (2)トナーの体積固有抵抗

トナーの体積固有抵抗は、誘電体損測定器(商品名:T RS-10型、安藤電気社製)を用い、温度30℃、周 波数1kHzの条件下で測定した。

【0076】(3)トナーの定着温度

市販の非磁性一成分現像方式のプリンターを改造して、 定着ロール部の温度を変化できるようにした。との改造 プリンターで、トナーの画像評価を行った。定着率80 %の温度を定着温度と評価した。定着試験は、プリンタ ーの定着ロールの温度を変化させて、それぞれの温度で の定着率を測定し、温度と定着率との関係を求めること により行った。定着率は、改造プリンターで印刷した試 20 験用紙における黒ベタ領域に粘着テープを貼り、一定圧 力で押圧して付着させた後、剥離し、粘着テープの剥離 操作前後の画像濃度の比率から計算した。粘着テープ剥 離前の画像濃度をID前、粘着テープ剥離後の画像濃度 をID後とすると、定着率は、次式から求められる。

定着率(%)=(ID後/ID前)×100 ここで、黒ベタ領域とは、その領域内部のドットのすべ てにトナーを付着させるように制御した領域のことであ る。粘着テープ剥離操作とは、試験紙用の測定部分に粘 ープ810-3-18)を貼り、一定圧力で押圧して付 着させ、その後、一定速度で紙に沿った方向に粘着テー プを剥離する一連の操作である。画像濃度は、MacB e t h 社製反射式画像濃度測定機を用いて測定した。 【0077】(4)トナーの保存性

保存性の評価は、トナー試料を密閉した容器に入れて、 密閉した後、50℃に温度を制御した恒温水槽の中に沈 め、一定時間経過した後に取り出して、凝集したトナー の重量を測定することによって行った。容器から取り出 した試料を42メッシュの篩の上にできるだけ構造を破 40 壊しないように移し、粉体測定機(細川ミクロン社製) のREOSTATで振動の強度を4.5に設定して、3 0 秒間振動した後、篩上に残ったトナーの重量を測定 し、凝集したトナーの重量とした。この凝集したトナー の重量と試料の重量とから、トナーの凝集率(重量%) を算出した。トナーの保存性は、以下の4段階で評価し た。

◎: 凝集率が5重量%未満、

〇:凝集率が5重量%以上10重量%未満、

△:凝集率が10重量%以上50重量%未満、

×:凝集率が50重量%以上。

#### (5) OHP透過性

前述の改造したプリンターの定着ロールの温度を170 ℃に設定し、市販のOHP (内田洋行社製トランスベア レンシー)シートを用いて、印字し、トナーの〇HP透 過性を評価した。印字がOHPシートを透過するか否か を目視にて観察し、透過または不透過を評価した。

【0078】 [実施例1] スチレン70部及びn-ブチ ルアクリレート30部からなるコア用重合性単量体(得 10 られる共重合体の計算 Tg=35℃)、カーボンブラッ ク(デグサ社製、商品名プリンテックス150T)5 部、帯電制御剤(保土ケ谷化学社製、商品名スピロンブ ラックTRH) 1部、ジビニルベンゼン0.3部、ポリ メタクリル酸エステルマクロモノマー(東亜合成化学工 業社製、AA6、Tg=94℃) 0. 5部、及びt-ブ チルペルオキシー2-エチルヘキサノエート2部を、高 剪断力で混合可能なホモミキサー(TK式、特殊機化工 社製) により、6000 г р m の回転数で撹拌、混合し て、均一分散し、コア用混合液を得た。一方、メチルメ タクリレート (得られる重合体の計算Tg=105℃) 5部と水100部と帯電制御剤(オリエント化学社製ボ ントロンE-84)0.01部とを超音波乳化機にて微 分散化処理して、シェル用重合性単量体の水分散液を得 た。シェル用重合性単量体の液滴の粒径は、得られた液 滴を1%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液中に濃度3 %で加え、マイクロトラック粒径分布測定器で測定した ところ、 $D_{so}$ が1.  $6 \mu m$ であった。

【0079】他方、イオン交換水250部に塩化マグネ シウム(水溶性多価金属塩)9.8部を溶解した水溶液 着テープ(住友スリーエム社製スコッチメンディングテ 30 に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム(水酸化ア ルカリ金属) 6. 9部を溶解した水溶液を撹拌下で徐々 に添加して、水酸化マグネシウムのコロイド(難水溶性 金属水酸化物のコロイド)分散液を調製した。生成した 上記コロイドの粒径分布をマイクロトラック粒径分布測 定器(日機装社製)で測定したところ、粒径は、D 、。(個数粒径分布の50%累積値)が0.38μmで、

D。 (個数粒径分布の90%累積値)が0.82μmで あった。このマイクロトラック粒径分布測定器による測 定においては、測定レンジ=0.12~704μm、測 定時間=30秒間、媒体=イオン交換水の条件で行っ tc.

【0080】上記により得られた水酸化マグネシウムコ ロイド分散液に、上記コア用重合性単量体を含む混合液 を投入し、TK式ホモミキサーを用いて8000 г р m の回転数で高剪断撹拌して、液滴を造粒した。この造粒 した単量体混合物を含む水分散液を、撹拌翼を装着した 反応器に入れ、65℃で重合反応を開始させ、重合転化 率がほぼ100%に達したときに、前記で準備したシェ ル用重合性単量体の水分散液と、1%過硫酸カリウム水 50 溶液1部を添加し、5時間反応を継続した後、反応を停 止し、コア・シェル型構造の重合体粒子を含む水分散液 を得た。シェル用重合性単量体を添加する直前に、コア 粒子を取り出して測定したコア粒子の体積平均粒径(d) v) は5.70 umであり、体積平均粒径(dv)/個 数平均粒径(dp)は1.32であった。また、得られ た重合体粒子の r 1 / r s は 1. 12 で、トルエン不溶 解分は3%であった。

23

【0081】上記により得た重合体粒子の水分散液を撹 拌しながら、硫酸により系のpHを4以下にして酸洗浄 (25℃、10分間)を行い、濾過により水を分離した 10 後、新たにイオン交換水500部を加えて再スラリー化 し水洗浄を行った。その後、再度、脱水と水洗浄を数回 繰り返し行って、固形分を濾過分離した後、乾燥機にて 50℃で一昼夜乾燥を行い、重合体粒子(重合トナー) を得た。上記により得られたコア・シェル型構造の重合 トナー100部に、疎水化処理したコロイダルシリカ (商品名:R-972、日本アエロジル社製)0.3部 を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合して非磁性 一成分現像剤(単に、現像剤またはトナーということが ある)を調製した。このようにして得られた現像剤の体 20 代わりにスチレン2部を用い、かつ、シェル用重合性単 積固有抵抗を測定したところ、11.251ogΩ・c mであった。上記により得られた現像剤を用いて定着温 度を測定したところ、130℃であった。また、この現 像剤の保存性は、非常に良好であった(評価=◎)。結 果を表1に示した。その他の画像評価では、画像濃度が米

\*高く、カブリやムラの無い、解像度の極めて良好な画像 が得られた。

【0082】[実施例2]実施例1において、マクロモ ノマーの量を3部に代えた他は、実施例1と同様にして 重合トナー及び現像剤を得た。結果を表1に示した。画 像評価では、画像濃度が高く、カブリやムラの無い、解 像度の極めて良好な画像が得られた。

【0083】 [実施例3] 実施例1において、マクロモ ノマーをアクリレート系のマクロモノマー(AA2、東 亜合成化学工業社製、Tg=約90℃)に代えた他は、 実施例1と同様にして重合トナー及び現像剤を得た。評 価結果を表1に示した。

【0084】 [実施例4] 実施例1においてシェル用重 合性単量体としてメチルメタクリレート5部をメチルメ タクリレート1.8部及びブチルアクリレート0.2部 に変えた他は、実施例1と同様にして重合トナー及び現 像剤を得た。評価結果を表1に示した。

【0085】[実施例5]実施例1において、シェル用 重合性単量体として用いたメチルメタクリレート5部の **量体を添加する直前にメタノール20部を添加した他** は、実施例1と同様にして重合トナー及び現像剤を得 た。評価結果を表1に示した。

[0086]

【表1】

		実施例					
		1	2	3	4	5	
コア粒子	Ì						
d, [	μm]	5.70	5.91	6.17	5.70	5.70	
d₁/d₂		1.32	1.33	1.30	1.31	1.32	
重合トナー							
シエル厚み [	μm]	0.05	0.05	0.05	0.02	0.02	
rl/rs		1.12	1.13	1.12	1.13	1.12	
トルエン不溶解分[	[%]	3	6	4	0	2	
トナー評価							
体積固有抵抗 [log s	Ω cm]	11.25	11.23	11.21	11.42	11.27	
定脅温度 [	[℃]	130	140	120	125	130	
保存性		0	0	0	0	0	

【0087】 [実施例6] 実施例1において、コア用混 合液で使用した t - ブチルベルオキシ-2-エチルヘキ サノエートの代わりに2, 2-アゾビスイソブチロニト リルを使用し、かつ、反応温度を90℃とした他は、実 施例1と同様にして重合トナー及び現像剤を得た。評価 結果を表2に示した。この現像剤を用いて定着を行う と、若干の臭気が発生した。

【0088】 [実施例7] 実施例1において、シェル用

行わないで添加を行った以外は、実施例1と同様にして 重合トナー及び現像剤を得た。評価結果を表2に示し た。

【0089】 [実施例8] 実施例1において、コア用重 合性単量体として用いたブチルアクリレートを2-エチ ルヘキシルアクリレートに変えた他は、実施例1と同様 にして重合トナー及び現像剤を得た。評価結果を表2に 示した。

重合性単量体の添加の方法として、超音波乳化機処理を 50 【0090】[比較例1]実施例1において、マクロモ

ノマーの使用量を0部とし(使用しなかった)、かつ、シェル用重合性単量体に用いたメチルメタクリレート5部をメチルメタクリレート12部に変えた他は、実施例1と同様にして重合トナー及び現像剤を得た。評価結果を表2に示した。

25

【0091】[比較例2]実施例1において、シェル用 重合性単量体の添加を行わず、水酸化マグネシウムコロ\* \* イド分散液の代わりにアエロジル200 (日本アエロジル社製)を用い、かつ、酸洗浄の代わりに苛性ソーダ水溶液によるアルカリ洗浄を行った他は、実施例1と同様にして重合トナー及び現像剤を得た。評価結果を表2に示した。

[0092]

【表2】

		実施例			比較例	
		6	7	8	1	2
コア粒子						·
d₊	[µm]	5.83	5.70	4.97	6.87	7.57
$d_{v}/d_{p}$		1.38	1.34	1.31	1.33	1.63
重合トナー						
シエル厚み	[µm]	0.05	0.05	0.05	0.12	-
rl/rs		1.13	1.13	1.12	1.13	1.11
トルエン不溶解分	[%]	3	2	0	5	2
トナー評価						
体積固有抵抗 [log	Ω cm]	11.28	11.26	11.25	11.28	11.45
定着温度	[℃]	135	125	120	125	120
保存性		0	0	0	Δ	×

【0093】[実施例9]実施例1において、カーボンブラック5部の代わりに、フタロシアニンブルー(住友化学社製、GNX)5部を用いた他は、実施例1と同様にして重合トナー及び現像剤を得た。評価結果を表3に示した。

【0094】[比較例3] 実施例9において、マクロモノマーの使用量を0部とし(使用しなかった)、かつ、シェル用重合性単量体として用いたメチルメタクリレート5部をメチルメタクリレート12部に変えた他は、実施例9と同様にして重合トナー及び現像剤を得た。評価結果を表3に示した。

【0095】[比較例4]実施例9において、マクロモノマーの使用量を0部とし(使用しなかった)、コア用重合性単量体として用いたスチレン70部及びn-ブチルアクリレート30部をそれぞれ85部及び15部に変更し、シェル用重合性単量体を添加せず、水酸化マグネシウムコロイド分散液の代わりにアエロジル100(日30本アエロジル社製)を用い、かつ、酸洗浄の代わりにアルカリ洗浄を行った他は、実施例9と同様にして重合トナー及び現像剤を得た。評価結果を表3に示した。

[0096]

【表3】

		実施例	比电	交例
		9	3	4
コア粒子				
d.	[µm]	5.73	5.87	7.57
$d_{\tt v}/d_{\tt p}$		1.32	1.33	1.66
重合トナー				
シエル厚み	[µm]	0.05	0.12	_
rl/rs		1.13	1.13	1.18
トルエン不溶解分	[%]	3	12	14
トナー評価				
体積固有抵抗 [log	Ω cm]	11.25	11.56	11.77
定着温度	[℃]	130	135	150
保存性		. 🔘	Δ	0
OHP透過性		良透過	半透過	不透過

# [0097]

【発明の効果】本発明によれば、低い定着温度と均一溶 融性を有し、しかも保存性に優れた重合トナー及びその 20 3:レーザー光照射装置 製造方法が提供される。本発明の重合トナーを使用する と、複写や印刷の高速化、フルカラー化、省エネルギー 化が可能である。また、本発明の重合トナーは、OHP シート上に印字し、定着した場合に、優れた透過性を示 す。本発明によれば、とのように優れた諸特性を有する - 重合トナーを用いた画像形成方法、及び該重合トナーを 収容した画像形成装置が提供される。

### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の画像形成装置の一態様を示す断面略図 である。

【符号の説明】

\* 1:感光ドラム

2:帯電ロール

4:現像ロール

5:ブレード

6:供給ロール

7: 重合トナー

8: 攪拌翼

9:ケーシング

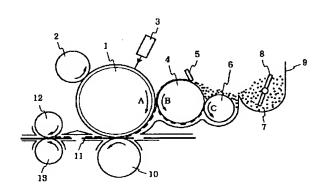
10:転写ロール

11:転写材

12:加熱ロール

30 13:加圧ロール

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 高崎 貴裕

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社総合開発センター内 (72)発明者 柳田 昇

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社総合開発センター内